

English Abstract  
DE 3312890

?

S PN=DE 3312890

S1 1 PN=DE 3312890

?

T 1/6/ALL

1/6/1

004112076

WPI Acc No: 1984-257617/\*198442\*

Title Terms: COMBUST; GAS; CLEAN; PROCESS; POROUS; PELLET; METAL; OXIDE

?

T 1/7/ALL

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004112076

WPI Acc No: 1984-257617/\*198442\*

**Combustion gas cleaning process - using porous pellets of metal oxide(s)**

Patent Assignee: BOGUSLAWSKI Z (BOGU-I)

Inventor: BOGUSLAWSK Z

Number of Countries: 022 . Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3312890	A	19841011	DE 3312890	A	19830411	198442 B
WO 8404053	A	19841025	WO 84EP108	A	19840410	198444
AU 8428225	A	19841107				198505
EP 140944	A	19850515	EP 84901752	A	19840410	198520
JP 60500999	W	19850704	JP 84502066	A	19840410	198533
AU 8825030	A	19890302				198918
IT 1180051	B	19870923				199037
US 5000930	A	19910319	US 85740913	A	19850522	199114

Priority Applications (No Type Date): DE 3312890 A 19830411

Cited Patents: DE 2150687; FR 1204569; FR 2051150; US 4164545; US 4201751

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 3312890	A		24		
------------	---	--	----	--	--

WO 8404053	A	G			
------------	---	---	--	--	--

Designated States (National): AU BR DK FI HU JP MC NO RO SU US

Designated States (Regional): AT BE CH FR GB LU NL SE

EP 140944	A	G			
-----------	---	---	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH FR GB LI LU NL SE

Abstract (Basic): DE 3312890 A

Sulphur dioxide, sulphur trioxide, nitrogen oxides and carbon monoxide are removed from combustion gases, e.g. from domestic heating and i.c. engines, by passing the gases through a bed of high porosity pellets contg. metal oxides as active components as well as manganese dioxide, when nitrogen

oxides are present, so that the gaseous impurities are separated by the metal oxides.

ADVANTAGE - All impurities in the gases can be removed in a single process step, the metal oxides acting as oxidants or catalysts for gaseous impurity removal and the porous pellets acting as a filter medium for solid impurity removal. The process is useful for both large and small scale combustion gas-producing units.

Abstract (Equivalent): US 5000930 A

Sulphur, nitrogen and carbon oxides are removed from combustion gases by contacting the gases with a pellet compsn. comprising MnO<sub>2</sub>, 35-75 wt.% sand and 5-10 wt.% cement or 3-5 wt.% kaolin or their combination. Pref. comosn. also includes K chlorate.

ADVANTAGE - Process is esp. used for purifying combustion gases from domestic heating untis, internal combustion engines etc. (7pp)

Derwent Class: E36; H06; J01; Q51; Q73

International Patent Class (Additional): B01D-053/34; F01N-003/08;

F23J-015/00

?

DialUnits

⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑩ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3312890 A1

⑤ Int. Cl. 3:  
B01D 53/34

⑫ Aktenzeichen: P 3312890.1  
⑬ Anmeldetag: 11. 4. 83  
⑭ Offenlegungstag: 11. 10. 84

⑦① Anmelder:

Boguslawski, Zbigniew, Dr., 6078 Neu-Isenburg, DE

⑦② Erfinder:

gleich Anmelder

⑤⑤ Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:

DE-OS 27 09 054  
DE-OS 23 48 295

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Verbrennungsgasen aus beispielsweise Haushaltsheizungen, Verbrennungsmotoren oder dergl. Feuerungen

Verfahren zur Reinigung von Verbrennungsgasen aus Haushaltsheizungen, Verbrennungsmotoren und dgl., Kleinf Feuerungen von ihren oxidischen Schwefel- und Stickstoffverunreinigungen mit Hilfe einer die Verunreinigungen chemisch bindenden Masse, bei dem das Verbrennungsgas durch ein Haufwerk von Metalloxide als aktive Masse sowie Braunstein ( $MnO_2$ ) enthaltenden Pellets hoher Porosität geleitet und hierbei die Verunreinigungen an den Metalloxiden abgeschieden werden. Zur Behandlung von mit hoher Temperatur von etwa  $500^\circ C$  und mehr anfallenden Verbrennungsgasen, beispielsweise der auf der Hochtemperaturseite von Kraftwerken oder am Krümmer eines Kraftfahrzeugmotors abgezogenen Abgase enthalten die Pellets einen Anteil von 3-8 Gew.-%, vorteilhaft 4-6 Gew.-% Kohlenstaub sowie 5-15 Gew.-%, vorteilhaft 8-13,5 Gew.-% Eisen-III-Oxid enthalten, während die Pellets zur Reinigung von in einer niedrigen Temperatur von etwa  $120$  bis  $300^\circ C$  anfallenden Verbrennungsgasen, beispielsweise der Abgase aus Haushaltsheizungen Kaliumchlorat und/oder Wasserstoffperoxid in einer Menge zwischen 3 und 8 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 4 und 5,5 Gew.-% als Oxidationsmittel enthalten. Die aktive Masse weist 15-40, vorzugsweise 25-35 Gew.-% Schlacke, Flugstaub oder Flugasche auf.

DE 3312890 A1

11-04-88

331.2890

BG 6012

- 2 -

## Patentansprüche

- 5     1. Verfahren zur Reinigung von Verbrennungsgasen aus beispielsweise Haushaltsheizungen, Verbrennungsmotoren oder dergl. Feuerungen von Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid, Stickoxiden und Kohlenmonoxid mit Hilfe einer die Verunreinigungen chemisch bindenden Masse, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbrennungsgas durch ein Haufwerk von Metalloxide als aktive Masse  
10     sowie im Falle der Anwesenheit von Stickoxiden Braunstein ( $MnO_2$ ) enthaltenden Pellets hoher Porosität geleitet und hierbei die Verunreinigungen an den Metalloxiden abgeschieden werden.
- 15     2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets zur Behandlung von mit hoher Temperatur von etwa  $500^{\circ}C$  und mehr anfallenden Verbrennungsgasen, beispielsweise die auf der Hochtemperaturseite von Kraftwerken oder am Krümmer eines Kraftfahrzeugmotors abgezogenen Abgase einen Anteil von 3 - 8 Gew.-%, vorteilhaft 4 - 6 Gew.-% Kohlenstaub sowie 5 - 15 Gew.-%, vorteilhaft 8 - 13,5 Gew.-% Eisen-III-Oxid enthalten.  
20
- 25     3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets zur Reinigung von in einer niedrigen Temperatur von etwa 120 bis  $300^{\circ}C$  anfallenden Verbrennungsgase, beispielsweise der Abgase aus Haushaltsheizungen im Falle der Anwesenheit von Stickoxiden Kaliumchlorat und/oder Wasserstoffperoxid in einer Menge zwischen 3 und 8 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 4 und 5,5 Gew.-% als Oxidationsmittel enthalten.

1105  
2  
- 8 -

3312000

BG 6012

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets bei Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel an sich bekannte Stabilisierungsmittel, beispielsweise Barbitursäure oder Harnsäure enthalten.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsmittel in flüssiger Form durch Tränken der Pellets aufgebracht werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets als metalloxidischen Anteil der Masse die Rückstände aus Verbrennungsprozessen und metallurgischen Verarbeitungsprozessen, wie Schlacken, Flugasche und/oder Flugstaub, in einer Menge zwischen 15 und 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.% enthalten.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Herstellung leicht anfallenden Rückstände vor dem Einsatz während einer Stunde bei 800 - 850°C geglüht werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die pelletisierte Reinigungsmasse eine spezifische katalytische Oberfläche von 5,0 - 28,5 m<sup>2</sup>, ein Porenvolumen von 0,1 - 0,25 cm<sup>3</sup>/g und einen Porendurchmesser von 200 - 1000 Å aufweist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die pelletisierte Reinigungsmasse Metalloxide in einer Menge zwischen

3312890

BG 6012

3

- 4 -

15 und 65 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 45 und 55 Gew.-% bei einem Anteil von Alkali- und Erdalkalimetalloxiden von nicht mehr als 10 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 4 und 6 Gew.-% enthält.

- 5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die pelletisierte Reinigungsmasse Sand einer Korngröße unter 2 mm, vorzugsweise unter 1 mm in einer Menge zwischen 35 und 75 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 45 und 60 Gew.-% sowie erforderlichenfalls zum Zwecke der Erzielung einer ausreichenden Pelletfestigkeit Zement in einer
- 10 Menge zwischen 5 und 10 Gew.-% und/oder Kaolin in einer Menge zwischen 3 und 5 Gew.-% enthält, wobei die Pellets - im Falle der Zementzugabe - bei 100° C getrocknet oder - im Falle der Kaolinzugabe - bei 800 bis 850° C geglüht werden.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets eine quastkugelige Form und eine Korngröße zwischen 2 und 10 mm bei einer Raumverfüllung des Haufwerks von etwa 60% aufweisen.
- 20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid im Gas durch Oxidierung eines entsprechenden Anteils des im Gas enthaltenen Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid auf äquimolare Mengen eingestellt wird.
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase vor Einleitung in das Pellethaufwerk auf einen an der Sättigungsgrenze liegenden Wasserdampfgehalt, mindestens jedoch auf eine relative Luftfeuchtigkeit von 10% eingestellt werden.

11-14-83

33-12330

BG 6012

4  
- 8 -

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung des Wasserdampfgehalts durch Zugabe von Wasser und/oder Kühlung des Verbrennungsgases auf eine der Sättigungsgrenze an Wasserdampf entsprechende Temperatur erfolgt.

5

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Rauchgase mit Hilfe eines Ventilators abgezogen werden, wobei die Ventilatorleistung in Abhängigkeit von der Abgas-temperatur gesteuert wird.

10

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die anfallende, im wesentlichen aus Sulfiten/Sulfaten bzw. Nitriten/Nitraten bestehende Masse zu Schwefel- bzw. Salpetersäure aufgearbeitet wird.

15

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die pelletisierte Reinigungsmasse im Gegenstrom zum Verbrennungsgas geführt, nach Erreichen der Maximalen Temperatur zum Zwecke der Rückgewinnung der Wärme ausgetragen und danach im Umlauf wiederum in den Reinigungsprozeß eingeführt wird.

20

18. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 17, gekennzeichnet durch einen Kamin Aufsatz bzw. Kaminvorsatz mit zwei Kammern, von denen die eine der Aufnahme des Absorptionsmittels und die andere als Umlenkammer für die Rauchgase dient und die mittels eines Siebbodens miteinander verbunden sind.

25

3312890

BG 6012

5  
- 8 -

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Umlenkammer aus einem Ringkanal und einem Verteilerraum besteht, in den die Rauchgase aus dem Ringkanal in radialer Richtung gelenkt geführt werden, wobei in dem Verteilerraum Umlenkbleche vorgesehen sind, durch die der Rauchgasstrom unter Verringerung des Strömungsquerschnittes zu dem Siebboden gelenkt werden.

10

15

20

25



3314000

EYER & LINSE PATENTANWÄLTE

HC 6012

PATENTANWÄLTE: DIPL.-ING. ECKHARDT EYER + PHYSIKER HEINZ LINSE

6

ROBERT-BOSCH-STR.12A

D-6072 DREIEICH

Anmelder:

Dr. Zbigniew Boguslawski  
Frankfurter Straße 167  
6078 Neu Isenburg

Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Verbrennungsgasen  
aus beispielsweise Haushaltsheizungen, Verbrennungsmotoren  
oder dergl. Feuerungen



3312890

IR: 6012

- 7 -

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Verbrennungsgasen aus beispielsweise Haushaltsheizungen, Verbrennungsmotoren oder dergl. Feuerungen von Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid, Stickoxiden und Kohlenmonoxid mit Hilfe einer die Verunreinigungen chemisch umsetzenden und bindenden Masse.

Es ist bekannt, daß von den für die Energieversorgung benötigten fossilen Brennstoffen mehr als die Hälfte im Haushalt und im Transportwesen eingesetzt werden, so daß entsprechend von den in die Atmosphäre aus diesen Quellen abgegebenen Immissionen zu mehr als der Hälfte in den privaten Haushalten und im Transportwesen, insbesondere Kraftfahrzeugverkehr ihren Ursprung haben. Die Verunreinigung der Luft durch die Vielzahl der privaten Haushalte und Kraftfahrzeuge bzw. deren Verhinderung ist daher ein drängendes, bisher völlig ungelöstes Problem, zumal die zur Minderung der SO<sub>2</sub>- und NO<sub>x</sub>-Emissionen in großen und mittleren Feuerungsanlagen, wie insbesondere großen und mittleren Kraftwerken eingesetzten Methoden wegen der erforderlichen Anlagen und Betriebsmittel für die hier in Rede stehenden Anwendungen unbrauchbar sind. Darüberhinaus werden von den bezeichneten Kleinfeuerungen, insbesondere von den etwa 30 Mio in der Bundesrepublik zugelassenen Kraftfahrzeugen der wesentliche Teil der als besonders giftig geltenden Kohlenmonoxid-Verunreinigungen emittiert.

33 12 000

BG 6012

- 8 -

Nach den vorliegenden Erhebungen kann davon ausgegangen werden, daß die zu beachtende Luftverschmutzung zu etwa 35% durch Industriefeuerungen, zu etwa 25% von Haushaltshoizungen und zu etwa 40% von dem Kraftfahrzeugverkehr verursacht werden, wobei sich der Anteil des Kraftfahrzeugverkehrs an der Gesamtemission etwa wie folgt darstellt:

	Schadstoff	Gesamtemission	Emission durch Kfz	Anteil
		(Mio t)	(Mio t)	(%)
10	CO	35,7	33,0	98,0
	CmHn	7,7	3,5	45,0
	NOx	7,35	3,15	43,0
	SOx	3,5	0,35	2,5
15				

Aus der vorstehenden Tabelle ergibt sich in Verbindung mit den genannten Globalzahlen über die Anteile der einzelnen Sparten an der Gesamtemission, daß bei der Reinigung von Abgasen der Industrie und der Haushalte Kohlenmonoxid praktisch unbeachtet bleiben kann, daß weiterhin bei der Reinigung der Abgase aus Hausbrand die besonders schwer erfaßbaren Stickoxide vernachlässigt werden können, während die insbesondere in jüngster Zeit stark in die Diskussion gekommenen Schwefeldioxid-Verunreinigungen etwa je zur Hälfte den Haushaltsabgasen und den Industriebgasen zugerechnet werden müssen.

331289U

IX 6012

- 9 -

Der vorliegenden Erfindung liegt als Aufgabe die Schaffung eines Verfahrens zur Reinigung von Rauch-, Verbrennungs- und Prozeßgasen zugrunde, mit dessen Hilfe insbesondere die stark schädigenden Schwefeldioxid-, Schwefeltrioxid- und Kohlenmonoxid-Verunreinigungen sowie Stickoxide abgeschieden werden können und das einen wirtschaftlichen Einsatz nicht nur in Großanlagen sondern auch in Kleinstanlagen erlaubt und somit eine Reinigung der in Haushaltshöizungen, Kraftfahrzeugen und dergl. Kleinfeuerungen anfallenden Abgase unter wirtschaftlichen Bedingungen ermöglicht. Die Erfindung besteht darin, daß das Verbrennungsgas durch ein Haufwerk von Metalloxide als aktive Masse sowie im Falle der Anwesenheit von Stickoxiden Braunstein (MnO<sub>2</sub>) enthaltenden Pellets hoher Porosität geleitet und hierbei die Verunreinigungen an den Metalloxiden abgeschieden werden.

Durch die Erfindung ist ein Verfahren geschaffen, durch das mit Hilfe einer Spezialreinigungsmasse (Moxid) die in den Verbrennungsgasen enthaltenen Verunreinigungen in eine Form gebracht werden, in der eine Bindung an Metalloxide oder eine Entgiftung des Schadstoffes möglich ist, so daß insgesamt in einem einzigen Verfahrensgang eine weitestgehende Befreiung der Verbrennungsgase von ihren schädlichen bzw. giftigen gasförmigen Verunreinigungen erzielt wird. Hierbei dient das Braunstein je nach Art der Verfahrensführung bzw. Temperatur der anfallenden Gase entweder als direktes Oxidationsmittel für die Stickoxide nach der bei über 500°C umkehrbaren Dissoziierungsreaktion

25



wobei in Anwesenheit von Sauerstoff im Überschuß das Braunstein lediglich

BG 6012

- 10 -

als "Zwischenträger" wirkt in dem Sinne, daß der abgegebene Sauerstoff unmittelbar aus dem Verbrennungsgas wieder aufgenommen und damit das Braunstein regeneriert wird. Im anderen Falle, d.h. insbesondere bei niedrigen Gastemperaturen wirkt das Braunstein als Quasi-Katalysator zur

5 Bereitstellung einer hohen Sauerstoffkonzentration nahe den aktiven Zentren der aktiven Masse oder als "echter" Katalysator zur Beschleunigung der Umwandlungs- und Oxidierungsreaktion. Hierbei wird insbesondere das Verhältnis von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid im Gas durch

10 Oxidierung eines entsprechenden Anteils des im Gas enthaltenen Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid auf äquimolare Mengen eingestellt, so daß der Anteil an Stickoxidverunreinigungen im Verbrennungsgas massenchemisch der Verbindung  $N_2O_3$  entspricht und hierdurch im Ergebnis eine direkte und vollständige chemische Bindung auch der Stickoxid-

15 verunreinigung erzielt wird. Die hohe Porosität des Moxid bewirkt weiterhin eine Filterwirkung gegenüber feinsten physikalischen Verunreinigungen, beispielsweise Schwermetalloxiden, wie Bleioxid aus Kraftfahrzeugabgasen. Ein weiterer wesentlicher Vorteil des Verfahrens der Erfindung besteht auch darin, daß alle wesentlichen Verunreinigungen in einer Verfahrensstufe erfaßt werden, so daß unter vertretbar geringem

20 Kostenaufwand eine Reinigung auch von Verbrennungsgasen aus Kleinanlagen, wie Haushaltsheizungen, Kraftfahrzeugen oder dergl. möglich ist.

In einer Ausführungsform der Erfindung enthalten die Pellets zur Behandlung von mit hoher Temperatur von etwa  $500^{\circ}\text{C}$  und mehr anfallenden

25 Verbrennungsgasen, beispielsweise die auf der Hochtemperaturseite von Kraftwerken oder am Krümmer eines - gegebenenfalls wärmeisolierten -

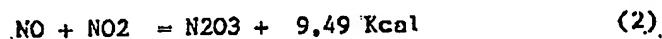
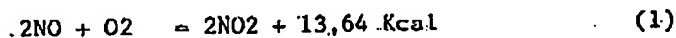
3312890

KI 6012

- 11 -

Kraftfahrzeugmotors abgezogenen Abgase einen Anteil von 3 - 8 Gew.-%, vorteilhaft 4 - 6 Gew.-% Kohlenstaub sowie 5 - 15 Gew.-%, vorteilhaft 8 - 13,5 Gew.-% Eisen-III-Oxid. In diesem Falle wirkt das in der Reinigungsmasse enthaltene Braunstein als Oxidationsmittel nach der

5 Gleichung



mit dem Ergebnis der Abscheidung der Stickoxide an dem Metalloxid nach der

10 Gleichung



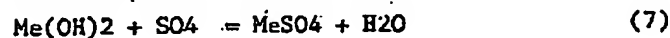
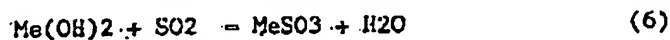
während das Kohlenmonoxid aufgrund der Anwesenheit von Kohlenstoff im Überschuss (Boudouart-Reaktion) einerseits und der Katalysatorwirkung des Eisen-III-Oxids andererseits entsprechend den Reaktionen

15



umgesetzt und die Schwefeloxid an dem Metalloxid nach den Gleichungen

20



gebunden werden, wobei das  $\text{CO}_2$  in die Atmosphäre entweicht.

25

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthalten die Pellets zur Reinigung von in einer niedrigen Temperatur von etwa 120 bis 300 °C

RG 6012

- 12 -

anfallenden Verbrennungsgase, beispielsweise der Abgase aus Haushaltsheizungen Kaliumchlorat und/oder Wasserstoffperoxid in einer Menge zwischen 3 und 8 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 4 und 5,5 Gew.-% als Oxidationsmittel. In diesem Falle dient das in der Moxid enthaltene Braunstein nicht als  
5 Oxidationsmittel sondern als selbst massenchemisch nicht an der Reaktion beteiligter Katalysator, während das Kaliumchlorat bzw. Wasserstoffperoxid die Funktion des Oxidationsmittels übernehmen. Die Anwesenheit des Katalysators bewirkt jedoch eine erhebliche Erniedrigung der Temperatur der Sauerstoffabspaltung des Oxidationsmittels, insbesondere des Kaliumchlorats, wodurch die Entstehung von möglicherweise explosivem Kaliumperchlorat verhindert ist. Zum Einsatz kommen hierbei vorteilhaft 1 Teil  
10 Braunstein pro 10 Teilen Kaliumchlorat bei Behandlung von Gasen mit einer Temperatur von weniger als 500°C und 1 Teil Braunstein je 20 Teile Kaliumchlorat bei Behandlung von Gasen über 120°C bis etwa 300°C. Es wird  
15 weiterhin vorteilhaft bei Einsatz von Wasserstoffperoxid dessen Stabilität durch Zugabe von Stabilisierungsmitteln, insbesondere Barbitur- oder Harnsäure verbessert.

Die vorstehenden Erläuterungen zeigen die maßgeblichen technischen und wirtschaftlichen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens. Nachdem - wie  
20 eingangs festgestellt - bei der Reinigung der Abgase aus Haushaltsheizungen in einer Vielzahl von Fällen die Stickoxide vernachlässigt bis unberücksichtigt gelassen werden können, genügt in diesen Fällen die Anwendung der Alternative der Niedertemperatur-Reinigung sogar ohne  
25 Einsatz der Oxidationsmittel Kaliumchlorat und Wasserstoffperoxid, was die Anwendung des Verfahrens im Haushaltsbereich wesentlich vereinfacht.

3512030

BG 6012

- 13 -

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthalten die Pellets als aktive Masse die Rückstände aus Verbrennungsprozessen und metallurgischen Verarbeitungsprozessen, wie Schlacken, Flugasche und/oder Flugstaub. Es handelt sich bei diesen Massen um anderweitig nicht oder nur schwer verwertbare und damit außerordentlich preiswerte Abfallprodukte, die für einen großen Teil der hier in Rede stehenden Anwendungsfälle eine hervorragend geeignete Basis darstellen aufgrund ihres hohen Gehaltes an Metalloxiden bei geringem Anteil an Alkali- und an Erdalkalimetalloxiden sowie ihres Gehaltes an Eisen-III-Oxid und feinstäubiger Kohle, so daß die Flugaschen oder Flugstäube häufig sogar in der anfallenden Zusammensetzung eingesetzt werden können. Soweit erforderlich kann das vorgefundene Material jedoch ohne weiteres durch entsprechende Zusätze auf die erforderliche optimale Zusammensetzung gebracht werden. Sofern die Materialien leicht anfallen werden sie zweckmäßig vor dem Einsatz während einer Stunde bei 800 - 850°C geglüht. Insgesamt wird die aktive Masse zweckmäßig auf einen Anteil von 15- 40, vorzugsweise 25 - 35 Gew.-% Flugasche und einen Anteil von 3- 8 Gew.-% feinstäubiger Kohle, bezogen auf die in der Masse enthaltene Flugasche eingestellt, wobei die Pellets zweckmäßig Metalloxide in einer Menge zwischen 15 und 65 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 45 und 55 Gew.-% -- davon 5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 13,5 Gew.-% Eisen-III-Oxid -- bei einem Anteil von Alkali- und Erdalkalimetalloxiden von nicht mehr als 10 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 6 und 8 Gew.-% enthalten. Die Einhaltung eines niedrigen Gehaltes an Alkali- und Erdalkali-Metalloxiden empfiehlt sich insbesondere in den Fällen, in denen eine Aufarbeitung der anfallenden mit Schadstoffen beladenen Masse in Rede steht im Hinblick auf die hohe Dissoziationsenergie, die die Abspaltung der Säurereste von diesen Metallen



104-0

BG 6012

-- 14 --

im Vergleich zu den Metallen der höheren Gruppen des periodischen Systems erschwert.

Die pelletisierte Reinigungsmasse weist zweckmäßig eine spezifische  
5 katalytische Oberfläche von  $5,0 - 28,5 \text{ m}^2$ , vorzugsweise  $17,5 - 22,0 \text{ m}^2/\text{g}$  und  
ein Porenvolumen von  $0,1 - 0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$  bei einem Porendurchmesser von  $200 -$   
 $1000 \text{ \AA}$  auf, welche - hohe - Porosität durch Zugabe von Sand, die Pellets  
Sand einer Korngröße unter  $2 \text{ mm}$ , vorzugsweise unter  $1 \text{ mm}$  in einer Menge  
zwischen  $35$  und  $75 \text{ Gew.}\%$ , vorzugsweise zwischen  $45$  und  $60 \text{ Gew.}\%$  erzielt  
10 werden kann. Gegebenenfalls kann zum Zwecke der Erzielung einer aus-  
reichenden Pelletfestigkeit darüberhinaus die Zugabe von Zement in einer  
Menge zwischen  $5$  und  $10 \text{ Gew.}\%$  oder Kaolin in einer Menge zwischen  $3$  und  $5$   
 $\text{Gew.}\%$  erforderlich werden, in welchem Falle die Pellets zweckmäßig - im  
Falle der Zementzugabe - bei etwa  $100^\circ\text{C}$  getrocknet, bzw. - im Falle der  
15 Kaolinzugabe - zwischen  $800$  und  $850^\circ\text{C}$  gegläht werden.

Es wird vorteilhaft das Verhältnis von Stickstoffmonoxid zu Stickstoff-  
dioxid im Gas durch Oxidierung eines entsprechenden Anteils des im Gas  
enthaltenen Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid auf äquimolare Mengen  
20 eingestellt, so daß der Anteil an Stickoxidverunreinigungen im Verbrennungs-  
gas massenchemisch der Verbindung  $\text{N}_2\text{O}_3$  entspricht und hierdurch im Ergebnis  
eine direkte und vollständige chemische Bindung auch der Stickoxid-Verun-  
reinigungen erzielt wird. Es werden schließlich vorteilhaft die Gase vor  
Einführung in das Pelletaufwerk auf einen an der Sättigungsgrenze liegenden  
25 Wasserdampfgehalt eingestellt, mindestens jedoch auf einen Anteil von  $10$   
 $\text{Vol.}\%$  bei einem bei einer Temperatur über  $120^\circ\text{C}$  durchgeführten Reinigungs-

BC 6012

- 15 -

prozeß, wobei die Einstellung des Wasserdampfgehalts durch Zugabe von Wasser und/oder Kühlung des Rauchgases auf eine entsprechende Temperatur erfolgt.

Es wird zweckmäßig die pelletisierte Reinigungsmasse in den Fällen, in denen die Reinigung von Verbrennungsgasen mit höher, über 500°C betragender Temperatur in Rede steht, in Gegenstrom zum Verbrennungsgas geführt, nach Erreichen der maximalen Temperatur zum Zwecke der Rückgewinnung der Wärme ausgetragen und nach ihrer Abkühlung wiederum im Umlauf in den Reinigungsprozeß eingeführt.

10

In Anwendung des Verfahrens der Erfindung werden zweckmäßig in Haushaltsfeuerungen die Rauchgase mit Hilfe eines Ventilators abgezogen, wobei die Ventilatorleistung in Abhängigkeit von der Abgastemperatur gesteuert wird derart, daß bei sinkender Abgastemperatur die Ventilatorleistung verringert und bei ansteigender Temperatur die Leistung erhöht wird. Die anfallende, im wesentlichen aus Sulfiten/Sulfaten bzw. Nitriten/Nitrat

15

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung besteht aus einem Kamin Aufsatz bzw. Kaminvorsatz mit zwei Kammern, von denen die eine der Aufnahme des Absorptionsmittels und die andere als Umlenkammer für die Rauchgase dient und die mittels eines Siebbodens miteinander verbunden sind, wobei die Umlenkammer aus einem Ringkanal und einem Verteilerraum besteht, in den die Rauchgase aus dem Ringkanal in radialer Richtung gelenkt geführt werden, wobei in dem Verteilerraum Umlenk-

20

25

BG 6012

- 16 -

bleche vorgesehen sind, durch die der Rauchgasstrom unter Verringerung des Strömungsquerschnittes zu dem Siebboden gelenkt werden.

Die Erfindung wird nachstehend anhand einiger Beispiele sowie der  
5 beigefügten Zeichnung erläutert.

Der in der Zeichnung schematisch dargestellte Kaminaufsatz für Haushalts- bzw. Kleinfeuerungen besteht aus dem Gestell 1 mit Putzklappen 2, das den Einlaßraum 3 für das Rauchgas umschließt und einen  
10 Wasserbehälter 4 enthält, aus dem das Rauchgas beim Durchströmen des Einlaßraumes mit Wasser befeuchtet wird. Der Einlaßraum ist mit einer ringförmigen Umlenkammer 5 verbunden, deren Innenwandung 6 mit Durchströmöffnungen versehen ist, die die Umlenkammer 5 mit einem Verteilerraum 7 verbinden. Der als Umlenkammer dienende Ringkanal umgibt den  
15 Verteilerraum in gleicher Ebene so daß die Rauchgase aus dem Ringkanal in radialer Richtung gelenkt geführt werden, wobei in dem Verteilerraum 7 Umlenkbleche 9 vorgesehen sind, durch die der Rauchgasstrom unter Verringerung des Strömungsquerschnittes zu einem Siebboden 10 gelenkt werden, durch den hindurch die Rauchgase in den mit Pellets gefüllten Reaktionsraum  
20 11 übertreten. Am oberen Ende des Reaktionsraumes befinden sich ein Ventilator 12 und ein Kontaktthermometer 13, mit deren Hilfe der Zug des Schornsteines in Abhängigkeit von der Abgastemperatur gesteuert wird derart, daß bei sinkender Abgastemperatur die Ventilatorleistung verringert und bei ansteigender Temperatur die Leistung erhöht wird.

3312030

BK: 6012

- 17 -

Beispiel 1:

In einem Haushalt wird täglich ca. 50 kg Kohle zu Heizzwecken verbrannt.

- 5 Die Rauchgase weisen am Kamineingang eine Temperatur von 120 - 160° C und folgende gemittelte Zusammensetzung auf:

5.460 l (CO<sub>2</sub> + CO)  
 - 1.092 l O<sub>2</sub>  
 - 26.208 l N<sub>2</sub> und  
 - 1.000 mg SO<sub>2</sub>/Bm<sub>3</sub>  
 - 480 mg NO<sub>x</sub>/Bm<sub>3</sub>

10

Die Gase werden mit Wasser gesättigt. Gemittelt ist der Durchfluß der Rauchgase wie folgt: 1.365 l/h. Als eine auf einen Jahresbedarf abgestimmte Reinigungsmasse für diese Stickoxide enthaltenden Gase werden Pellets mit etwa der folgenden Zusammensetzung eingesetzt:

15

Feinsand	- 65,3 kg	- 44,3 Gew.-%
Flugasche	- 31,2 kg	- 21,2 Gew.-%
<u>Bindungsmittel</u>	<u>- 10,0 kg</u>	<u>- 6,8 Gew.-%</u>
<u>Oxidationsmasse</u>	<u>- 40,8 kg</u>	<u>- 27,7 Gew.-%</u>
<u>Zusammen</u>	<u>- 147,3 kg</u>	<u>- 120 l</u>

20

Aus Sicherheitsgründen wird die Reinigungsmasse in Form von Teilmassen eingesetzt, und zwar einerseits einer Absorptionsmasse aus Sand, Flugasche und Bindungsmittel und einer Oxidationsmasse aus Kaliumchlorat und Braunerstein, die als Vorprodukt gesondert mit Feinsand und Bindungsmittel pelletisiert wird. Hierbei wird die Absorptionsmasse in einer für einen

25

BG 6012

- 18 -

Jahresbedarf ausreichenden Menge, die Oxidationsmasse in einer für einen kürzeren Zeitraum, beispielsweise einen Monat bestimmte Menge (auswechselbar) eingesetzt. In diesem Falle besteht die Oxidationsmasse (für einen Monatsbedarf) aus 1,22 kg Kaliumchlorat, 0,13 kg Braunstein, 1,7 kg Feinsand und 0,35 kg Bindemittel (insgesamt 3,4 kg entsprechend 2,75 l). Für Feuerungen mit Abgastemperaturen mit 120 - 500°C wird Reinigungs- bzw. Oxidationsmasse der vorstehend wiedergegebenen Zusammensetzung oder alternativ Oxidationsmasse aus 1 Teil Braunstein, 1 Teil Harn- und/oder Barbitursäure und 2 Teilen Wasserstoffperoxid (bezogen auf 100%) eingesetzt.

10 In diesem Fall werden die Feststoffe während der Pelletisierung zugegeben und das Peroxid durch Tränken aufgebracht. Zur Reinigung von Gasen mit über 500°C kommt reines Braunstein zum Einsatz. Falls eine Stickoxidbeseitigung nicht erforderlich ist, kann der Einsatz von Oxidationsmasse entfallen und durch den Einsatz einer entsprechenden Menge von Metalloxidmasse ersetzt werden.

15

Die vorstehend als Alternative 1 beschriebene Reinigungsmasse arbeitet ca. 360 Tage (= 1 Jahr). Es werden in dieser Zeit ca. 5,65 kg Stickoxide und 12,0 kg Schwefeldioxid chemisch gebunden. Die Reinigungsmasse enthält also

20 10 Gew.-% gebundenes Schwefeldioxid und ca. 4,5 Gew.-% gebundenes NOx. Sie kann unter Umständen zu Schwefel- und Salpetersäure aufgearbeitet werden.

Die Rauchgase enthalten nach der Reinigung 5-10 mg SO2/Bm3 und 12 mg NOx/Bm3. Die Reinigung erfolgt nach dem nachfolgend wiedergegebenen

25 Reinigungs-Diagramm:

3.3.12.000

BG 6012

-- 19 --

---

 Ofen
 

---



---

 Aktivierter Oxidation
 

---

MnO2

A1:  $KClO_3 \longrightarrow KCl + 3/2 O_2$ A2:  $2 H_2O_2 \longrightarrow 2 H_2O + O_2$  $NO + O = NO_2$  $NO + NO_2 \longrightarrow N_2O_3$ 


---

 Oxidische Reinigungsmasse
 $2 Me(OH)_2 + NO_2 + NO = Me(NO_3)_2 + H_2O$  $MeO + SO_2 = MeSO_3$  $MeO + SO_3 = MeS=4$ Beispiel 2

Ein Personenkraftfahrzeug mit einem Brennstoffverbrauch von 10 Kg/100 km setzt etwa 108,3 Nm<sup>3</sup> Abgase mit einer Temperatur zwischen 500 und 600°C und einer Zusammensetzung von 17,8 Nm<sup>3</sup> Kohlenoxid (davon 4 – 6 Vol.% CO), 18,0 Nm<sup>3</sup> Wasser, 5,5 Nm<sup>3</sup> Sauerstoff und 67,0 Nm<sup>3</sup> Stickstoff frei. Der Stickoxidgehalt beträgt 180 bis 285 mg/Nm<sup>3</sup> und der Stickstoffdioxidgehalt 150 – 355 mg/Nm<sup>3</sup>. Als Oxidationsmittel für die Stickoxide wird aufgrund der hohen anzunehmenden Abgastemperaturen reiner Braumstein eingesetzt. Die Reinigungsmasse weist die folgende Zusammensetzung auf.

BG 6012

- 20 -

Feinsand	-- 5 500 g	-- 51,44 Gew.-%
Flugasche	-- 2 600 g	-- 24,3 Gew.-%
Bindungsmittel	-- 1 100 g	-- 10,2 Gew.-%
Braunsteinmasse	-- 1 500 g	-- 14,1 Gew.-%
Zusammen	-- 10 700 g	-- 8,5 L

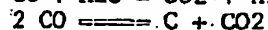
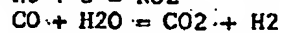
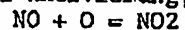
Die Reinigungsmasse arbeitet 5 000 km. Es werden in dieser Zeit etwa 1,26 kg Stickoxide und 1,37 kg Schwefeldioxid gebunden. Die anfallende Reinigungsmasse enthält somit etwa 20 Gew.-% gebundene Schadstoffe und kann zu Schwefel- und Salpetersäure aufgearbeitet werden. Die Reinigung erfolgt nach dem nachfolgend wiedergegebenen Reinigungs-Diagramm:

Reichweite: 5 000km

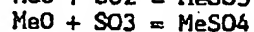
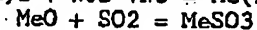
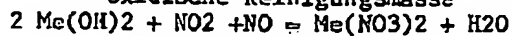
---

 Verbrennungskammer
 

---

MnO<sub>2</sub>-Aktivierung, Eisenoxid

Oxidische Reinigungsmasse



33 12030

18G 6012

- 21 -

Beispiel 3:

Ein Kohlekraftwerk gibt in die Atmosphäre 1.250.000 Nm<sup>3</sup>/h Abgase  
(Rauchgase) mit 650 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> und 450 mg NO<sub>x</sub>/Nm<sup>3</sup> als Schadstoffe ab. Die  
Reinigung erfolgt auf der Hochtemperaturseite bei etwa 550° C. Es wird  
Absorptionsmasse derselben prozentualen Zusammensetzung wie in Beispiel 2  
eingesetzt. Die Braunstein-Masse arbeitet ca. 30 Tage (= 1 Monat) im Jahr.

Es werden insgesamt 585 t SO<sub>2</sub> und 405 t NO<sub>x</sub> absorbiert.

Die Mengenzusammensetzung der Reinigungs-Masse ist wie folgt:

- Sand	- 2 760,00 t	(= 51,7 Gew.-%)
- Flugasche	- 1 300,00 t	(= 24,2 Gew.-%)
- Bindungsmittel	- 550,00 t	(= 9,8 Gew.-%)
- Braunstein	- 760,00 t	(= 14,6 Gew.-%)
Zusammen	- 5 366,25 t	= ca. 4 500 m <sup>3</sup>

Die Reinigungs-Masse kann zu Schwefel- und Salpetersäure aufgearbeitet  
werden. Die Rauchgase nach der Reinigung enthalten ca. 12,5 mg SO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> und  
ca. 15,0 mg NO<sub>x</sub>/Nm<sup>3</sup>.

Der CO<sub>2</sub>-Gehalt der Abfallgase stört den Vorgang der Schadstoffbindung  
nicht, eine CO<sub>2</sub>-Bindung tritt nur in geringem Umfang ein.



BG 6012

- 22 -

Beispiel 4

Eine Kohleveredlungsanlage mit einer Leistung von 1000 t Kohle pro Tag  
5 produziert etwa 100 000 Nm<sup>3</sup>/h Reaktionsgas, das nach der Schlackeabscheidung  
noch eine Temperatur von etwa 780°C aufweist. Die im Gegenstrom zum  
Reaktionsgas geführte Reinigungsmasse wird mit etwa 780°C aus der Reaktions-  
zone ausgetragen und in einem Luftstrom gekühlt. Die Abkühlung der Pellets  
erfolgt bis auf eine Temperatur von ca 180°C. Die rückzugewinnende Wärme  
10 beträgt.

$$E = 100\,000 \text{ (Nm}^3\text{)} \times 1,30 \text{ (kg/Nm}^3\text{)} \times 0,25 \text{ (kcal/kg}^\circ\text{C)} \times 600 \text{ (dT)}$$
$$= 19\,500\,000 \text{ kcal (pro Stunde).}$$

15

20

25

Nummer:

33 12 890

Int. Cl.:

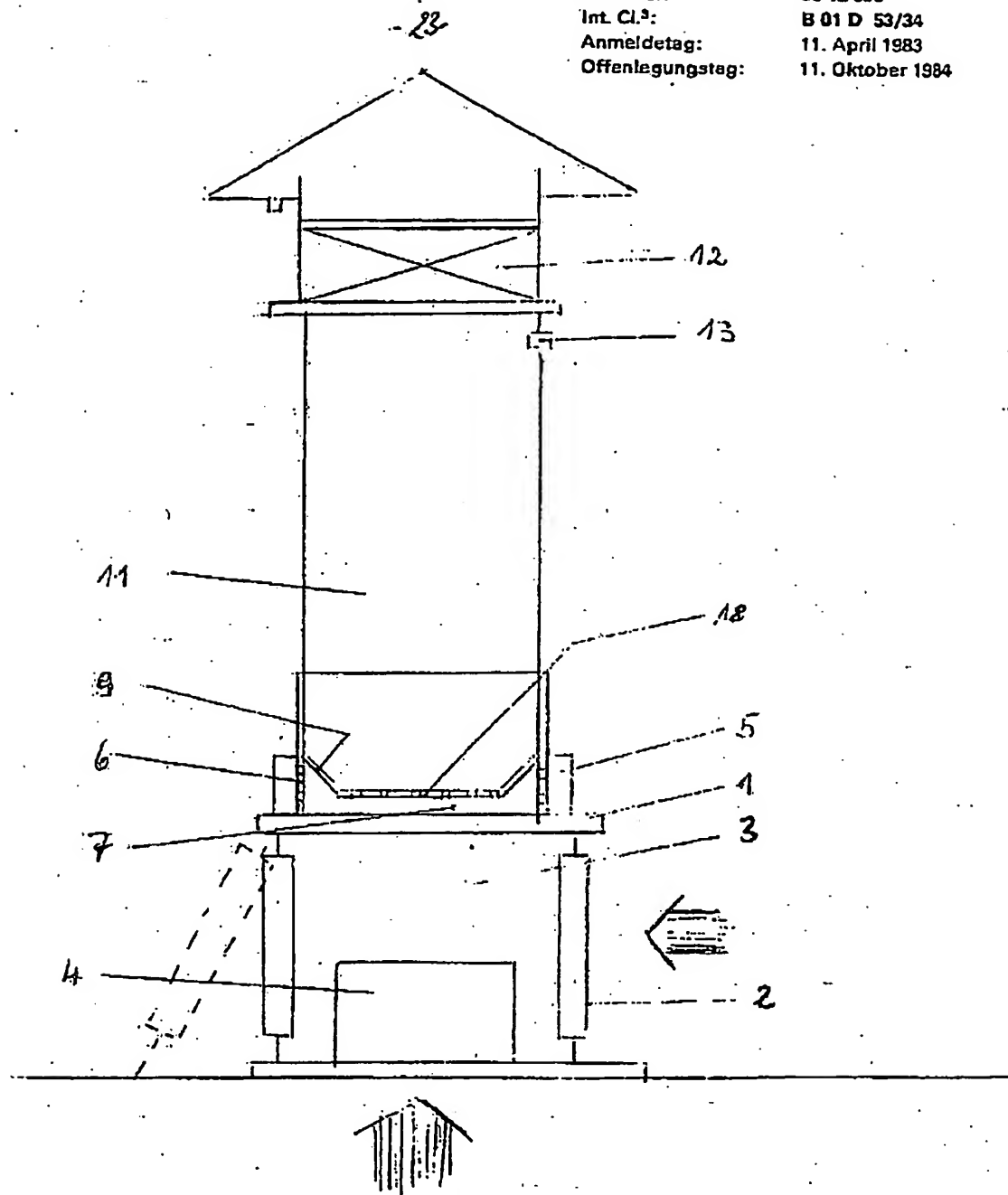
B 01 D 53/34

Anmeldetag:

11. April 1983

Offenlegungstag:

11. Oktober 1984



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**